

patent No. 1526026;

Examined patent
application publication
No. 64-7635

<Japanese Patent Publication No. 64-7635>

The object of the present invention is to provide an electroluminescence cell which highly emits light under a low power conditions of such as a power voltage of about 20 volts or less, a current density of about 1 or less ampere/cm² and a room temperature.

The object is achieved by providing an organic electroluminescence cell, wherein; the organic electroluminescence cell is an organic electroluminescence cell 10 comprising a cathode 12, an anode 22 and a luminescent band between the electrodes; containing a binding agent comprising at least one kind of an organic luminous body and at least a breakdown voltage of about 10⁵ volt/cm; and having a hole injecting band comprising a layer of a porphyrin based compound deposited between the luminescent band and the cathode.

⑪ 特 許 公 報 (B 2)

昭64-7635

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬公告 昭和64年(1989)2月9日

C 09 K 11/06
H 05 B 33/14Z-7215-4H
8112-3K

発明の数 2 (全6頁)

⑭発明の名称 有機エレクトロルミネセンスセルおよびその製造方法

⑮特 願 昭56-110988

⑯公 開 昭57-51781

⑰出 願 昭56(1981)7月17日

⑱昭57(1982)3月26日

優先権主張 ⑲1980年7月17日⑳米国(US)㉑169705

㉒発 明 者 チン・ワン・タン アメリカ合衆国ニューヨーク14615ロチェスター・ファル
マウス・ストリート138㉓出 願 人 イーストマン・コダック・カンパニー アメリカ合衆国ニューヨーク・ロチェスター・ステイト・
ストリート343

㉔代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

審 査 官 岡 本 利 郎

1

㉕特許請求の範囲

1 陽極12、陰極22、そして前記電極間の発
光帯域を有する有機エレクトロルミネセンスセル
10であつて、少なくとも一種の有機発光体およ
び少なくとも約 10^5 ボルト/cmの絶縁破壊電圧を
有する結合剤を有しており、前記発光帯域と前記
陽極12の間に、ポルフィリン系化合物の層を含
む正孔注入帯域を配置したことを特徴とする、有
機エレクトロルミネセンスセル。

2 前記ポルフィリン系化合物がフタロシアニン
である、特許請求の範囲第1項に記載のセル。

3 前記ポルフィリン系化合物が金属フタロシア
ニンである、特許請求の範囲第1項に記載のセ
ル。

4 前記結合剤が発光体用の重合体溶媒である、
特許請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に
記載のセル。

5 前記発光帯域が前記有機発光体と異なる第二
発光体を有し、前記第二発光体が第一有機発光体
から放射される光の波長を変化させることが出来
るものである、特許請求の範囲第1項～第4項の
いずれか1項に記載のセル。

6 陽極、陰極、そして前記電極間の発光帯域を
有して、前記発光帯域と前記陽極の間に、ポ
ルフィリン系化合物の層を含む正孔注入帯域を配
置した構成の有機エレクトロルミネセンスセルを

2

製造するに当つて、

前記発光帯域及び前記正孔注入帯域を構成する
層を、溶剤コーティング技術および(または)蒸
着技術により前記陽極に被覆し、次いで前記陰極
を施すことを特徴とする、有機エレクトロルミネ
センスセルの製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、有機エレクトロルミネセンスセル、
その製造方法および用途に関する。有機エレクト
ロルミネセンスセルは、電気信号に応じて発光し
かつ発光物質として有機化合物を用いて構成され
た装置である。

有機エレクトロルミネセンスセルは、有機発光
体および対向極性を有する電極の積層物から構成
されており、電極の一方からは電子注入が行われ、
もう一方の電極からは正孔注入が行われる。
そのようなセルには、たとえば米国特許第
3530325号明細書に記載されているように、発光
体として単結晶物質、たとえば単結晶アントラセ
ンが含まれている。しかしながら、単結晶には、
a) 製造費が高いおよびb) 厚さを50ミクロン以下
に容易にすることが出来ないという欠点がある。

1ミクロンをはるかに越える厚さのセルでは、約
 3.4×10^{-4} cd/cm² (1フィートランパート) の
光出力を得るには100ボルト以上程度の励起電圧
がしばしば必要なので薄膜装置を得ることが出来

ることは重要である。

発光体、たとえばアントラセンの1ミクロン以下の皮膜を得ようとする試みではピンホールが生じた。これらのピンホールは電極間で短絡として作用し、発光が起らない(RCA-レビュー, 30, 332頁, 1969年)。ピンホールを有しない皮膜を形成しかつ所望厚さの発光帯域を形成するために、この系に、非導電性重合体結合剤を普通は固体溶媒として添加することが試みられたが、結合剤は電極の正孔および電子注入を妨げる傾向がある。短絡を防止するために、結合剤は、重合体絶縁体であつて少なくとも約 10^5 ボルト/cmの絶縁破壊電圧を有することが好ましい。しかしながら、そのような絶縁結合剤は金属電極から正孔および(または)電子注入を妨げる傾向があるのは必然である。この問題を回避する一つの方法は、他の点で望ましい以上のセル厚さを使用することである。厚さが大きくなると、一定の光出力を得るのにより大きな励起電圧が必要なので、効率が低下する。

本発明は、これらの問題を解決して高効率のエレクトロルミネセンスセルを提供しようとするものである。特に、本発明は、低電力条件、たとえば約20ボルト以下の電圧、約1アンペア/cm以下の電流密度および室温で高度に発光するエレクトロルミネセンスセルを提供せんとするものである。この問題は、本発明によれば、陽極12、陰極22および前記電極間の発光帯域を有する有機エレクトロルミネセンスセル10であつて、少なくとも一種の有機発光体および少なくとも約 10^5 ボルト/cmの絶縁破壊電圧を有する結合剤を有し、前記発光帯域と前記陽極の間に、ポルフィリン系化合物の層を含む正孔注入帯域を設けたことを特徴とする有機エレクトロルミネセンスセルを提供することにより解決される。

また、本発明は、発光帯域および正孔注入帯域を構成する層を、溶剤コーティング技術および(または)蒸着技術により陽極に被覆し、次いで陰極を施すことを特徴とする、前記種類の有機エレクトロルミネセンスセルを製造する方法を提供する。さらに、本発明は、前記有機エレクトロルミネセンスセルを選定電圧源に連結し、発光させて使用することに関する。

本発明は、比較的低い電圧を必要とするエレクトロルミネセンスセルを提供するのに有利に使用される。

この低電圧は発光帯域が非常に薄いということによる。薄い帯域は、一部には、結合剤が発光帯域の発光体と一体になるという理由により可能になる。発光帯域の厚さは、その帯域を通過する電流方向に測定して約1ミクロン以下であることが好ましい。

さらに、本発明は、非導電性結合剤を設けた任意の発光帯域に対してその厚さが1ミクロンよりかなり大きいものであつても使用することが出来る。

本発明は、結合剤の電流阻止効果が、結合剤を含有する発光帯域と陽極間に特定の正孔注入帯域を設けることにより除去されるという発見に基いている。その結果、電極のいずれも特に反応性である必要はない。特に、ポルフィリン系化合物は、陽極および陰極として通常の材料を用いた場合でさえ、結合剤の抵抗に打ち勝つのに十分な正孔注入を行うことが見いだされた。

ルミネセンスは主として発光体により生じる。本願明細書において、発光体とは、電子-正孔対の再結合により生じる励起状態の減衰に基いて光を放射する任意の物質(luminescent agent)のことである。この物質は、少なくとも約0.1%の全発光量子収量を有するのが好ましい。

本発明のセルの発光帯域において任意の有機発光体が有効である。発光体は、ピンホールの発生を防止するために結合剤の存在にたよる発光体であるのが有利である。有効な発光体の最も好ましい例として、芳香族化合物、たとえばアントラセン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセンおよびペリレン；ブタジエン、たとえば1,4-ジフェニルブタジエンおよびテトラフェニルブタジエン；クマリン；アクリジン；スチルベン、たとえばトランススチルベン；および8個未満の環を有する縮合環構造の他の任意の発光体が挙げられる。

ピンホールの発生を防止するために、発光体とともに、前述したような十分な絶縁破壊電圧および十分な皮膜形成能を有する限り、種々の結合剤が有効である。固体溶媒として作用する重合体結合剤が好ましいけれども、たとえば米国特許第3621321号明細書に記載されているように、他の結合剤が発光体と混合物にするのに有効である。

5

固体溶媒として作用する重合体結合剤の中で、下記のものが非常に有効であることが判明した：付加重合体、たとえば約 2×10^8 ボルト/cm の絶縁破壊電圧を有するポリスチレンまたはポリ（p-ヒューチルスチレン）、ポリ（ビニルカルバゾール）、ポリ（ビニルトルエン）、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（アクリロニトリル）共重合体およびポリ（酢酸ビニル）；および縮合重合体、たとえばポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミドおよびポリスルホン。

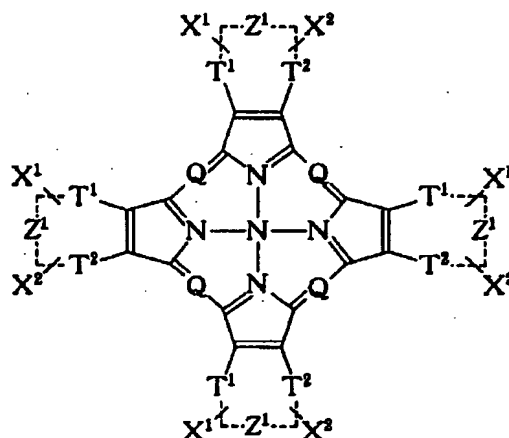
セルにおいて、任意の形態の発光帯域が有効である。層形態が好ましく、セルの他の帯域および物質も積層体の層として形成される。

通常の如く、陽極は、透明絶縁層に、少なくとも部分的に透明な導電性物質、たとえば酸化錫、酸化インジウムおよび酸化錫インジウムの層を被覆したものであるのが好ましい。したがって、発光帯域より放射される光は、陽極を介して伝達される。別の場合、陽極は不透明である。ただし、陰極も不透明であれば、発光帯域自身の端縁が透明であることが必要である。さらに他の実施態様では、半透明陰極が使用され、光はその陰極を通して見られる。

陽極の好ましい例として、酸化錫インジウム、酸化錫またはニッケルの半透明層を被覆したガラス、たとえば約 10~50 オーム/平方のシート抵抗および可視光線に対する光学透過率約 80% を有する、PPG イングストリーズ社から商標：ネサおよびネサトロンとして市販されているコーテッドガラスが挙げられる。

本発明の一つの面によれば、正孔注入帯域は発光帯域と陽極の間に配置され、正孔注入帯域はポルフィリン系化合物を含む。本願明細書において、ポルフィリン系化合物とは、ポルフィリン自身を含めて、基本的ポルフィリン構造から誘導されるまたはその構造を有する天然または合成の任意の化合物である。このような化合物の例は、前述の米国特許第 3935031 号明細書に開示されており、その詳細を参考として本願明細書に引用した。本発明で好ましいそのような化合物の種類は、下記構造を有する種類である：

6



〔式中、

Q は $-N=$ または $=CH-$ であり；

M は金属であり；

T¹ および T² は両方共 S または両方共 C であるか、または T¹ および T² の一方は N であり、そしてもう一方は C であり；

X¹ および X² は同じかまたは異なっており、各々水素またはハロゲン、たとえば塩素、フッ素および臭素であり；

Z¹ は六員不飽和環を形成するのに必要な原子を表わす。

構造 (I) の化合物を変性して、4 個の窒素のうち 2 個を水素化した非金属錯体とするのは任意である。

有効なポルフィリンの非常に好ましい例は、無金属フタロシアニンおよび構造 (I) の M が任意の金属、たとえばコバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケル、および特に銅、鉛または白金である金属フタロシアニンである。

有効な陰極として、低仕事関数の普通の金属、たとえばインジウム、銀、錫、アルミニウム等から形成した半透明または不透明電極が挙げられる。重要なことは、陰極は、偶発酸化から保護しなければならない反応性の大きいアルカリ金属から選ぶ必要のないことである。

図面には、本発明により製造されたエレクトロルミネセンスセル 10 が示されている。セルは、ガラス 14 に酸化錫インジウムの半透明皮膜 16 を被覆した層として形成された陽極 12 を有し、半透明皮膜 16 上にはポルフィリン系化合物の層 18 が沈着せしめられる。発光体と結合剤の層 2

7

0が、層18上に沈着せしめられ、層20上に陰極22が沈着せしめられる。リード線24が電源(V_s)26に通常の方法により連結される。電源26はD.C.またはA.C.源であり、ステップ信号またはパルス信号を送信する通常の回路機構を備えているのが好ましい。たとえば、本発明のセルは、パルス信号に対して約1~10マイクロ秒の高速時間応答を示す。

別の態様として、本発明のセルは、放射される光を他の波長に変えるために、発光帯域において、陰極と結合剤および第一発光体を含有する層との間に、第二発光体を好ましくは第二層(図示せず)として有することが出来る。そのような第二発光体は有機質のものでかつ結合剤と混合されている発光体と異なるものであるのが好ましい。

別法として、二種類の発光体共結合剤に可溶性であれば、それらを二つ共一つの層に混合することが出来る。

本発明のさらに他の実施態様においては、セルの帯域が、絶縁基板上に単層の部分として並行して配列される。そのような実施態様では、2つの電極は層の2つの対向端部を構成する。電圧負荷が過度にならないようにするため、正孔注入帯域から陰極へ向けて測った発光帯域の幅が前述したような幅、すなわち約1ミクロン以下であることが好ましい。

前述した物質から構成されたそのようなセルは、著しく優れた効率でルミネセンスを生じることが判明した。すなわち、20ボルト以下の電圧および1アンペア/cm²以下の室温電流密度の電源26で、セル10で少なくとも 1.7×10^{-4} cd/cm² (0.5 フィートランパート) の輝度(luminosity)を生じる。

前述したセルの製造には、任意の適当なコーティング技術が有効である。たとえば、一つの好ましいコーティング技術は、異なる溶剤から層を互いに重ね合せて塗被することからなり、この場合、一つの層の溶剤は他の層に対して不良溶剤である。本発明で好ましい方法は、分解性または揮発性物質を含まないのが適当であるボルフィリン系化合物源を用いて、きれいな、すなわち磨いた陽極上にボルフィリン層を蒸着させ、その後、下記溶剤：1、2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、およびこれらの混合物、トルエン、キシレ

8

ン、およびテトラヒドロフランの一種以上から約1000~約10000rpmのスピンコーティングにより発光層を溶剤塗布する方法である。他の有効な方法は、発光帯域および正孔注入帯域を蒸着により堆積させる方法である。また、陰極は通常の蒸着により施すことが出来る。

本発明でネサトロンガラスを陽極として使用する場合、ネサトロンガラスの好ましい研磨方法は、アルミナまたは他の研磨剤の懸濁液で濡らした綿フランネルでネサトロン表面を通常は数分間擦る方法である。次に、研磨ネサトロンは、1:1H₂O/イソプロピルアルコール浴中で約30分超音波処理して研磨材が除去され、次いで、蒸留水で十分すすがれる。研磨されたネサトロンガラスは強い光できれいに見える。

例

下記の例により本発明をさらに説明する。

例 1

ネサトロンおよび約1000Å厚の銅フタロシアニン(以下CuPcと称す)の積層物としてセルを調製した。ポリスチレンにテトラフェニルブタジエンを含ませた層を、CuPc上に約1000Å厚で施した。最後に、銀層を次のようにして施した：(1)きれいなネサトロン上にCuPc薄膜を蒸着した。(2)ポリスチレンとテトラフェニルブタジエン(重量比1:4)の混合物を、CuPcの上面に10000rpm速度のスピンコーティングにより流延した。このスピンコーティングに使用される溶液は1mlトルエン中に溶解された25mg固形分を含有した。得られた皮膜の厚さは約1000Åであつた。(3)テトラフェニルブタジエン/ポリスチレン皮膜の上面にAg電極を蒸着させた。

二層セルを、20Vおよび30-40mA/cm²の平均電流密度で励起した場合、青色光が放射された。セルの輝度は約 5.1×10^{-4} cd/cm² (1.5フィートランパート)であり、ピーク発光の波長は467nmであつた。

これに対し、CuPc層を含まない同じセル、すなわちネサトロン/(テトラフェニルブタジエン/ポリスチレン)(~1000-2000Å)/Agは、20Vで発光しないかまたは20V以上の電圧でアークを発生し、局部で弱い白色光を放射した(破壊現象を示す)。

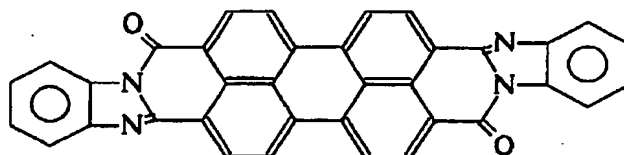
例 2

9

10

ネサトロン/CuPc/(テトラフェニルブタジ
エン/ポリスチレン)/PV-H/Agとしてセル*

*を構成した。ここで、PV-Hは下記構造の化合
物である。



ネサトロン上のCuPc/テトラフェニルブタジ
エン皮膜の調製は、例1と同様にして行つた。テ
トラフェニルブタジエン/ポリスチレン皮膜の上
部に、PV-H($\sim 500-1000 \text{ \AA}$)を蒸着させた。
このセルにより放射される光は、 810 nm の近赤外
にはほぼ完全にシフトされた。これは、PV-H皮
膜の発光に基づくものであつた。

例 3

CuPcの第一層($\sim 1000 \text{ \AA}$)およびテトラフェ
ニルブタジエンとポリ(p-tert-ブチルスチレ
ン)結合剤(重量比1:4)の混合物の第二層
($\sim 1000 \text{ \AA}$)を有するセルを調製した。ネサトロン
陽極(CuPc層に隣接)と蒸着銀電極の間に、
それらの2つの層をサンドイッチ状にはさんだ。
28ボルトおよび 6 mA/cm^2 のDC電源で励起する
と、 $2.1 \times 10^{-3} \text{ cd/cm}^2$ (6フィートランパート)
の輝度を有する青色発光が観察された。

例 4

重合体結合剤がビスフェノール-Aポリカーボ
ネートであることを除いて、例3と同じ構成のセル
を調製した。36ボルトおよび約 25 mA/cm^2 の
DC電源で励起すると、 $6.9 \times 10^{-4} \text{ cd/cm}^2$ (2フ
ィートランパート)の青色発光が観察された。

例 5

重合体結合剤がポリ(ビニルトルエン)である
ことを除いて、例3と同じ構成のセルを調製し
た。30ボルトおよび 100 mA/cm^2 のDC電源で励起
すると、 $1.7 \times 10^{-3} \text{ cd/cm}^2$ (50フィートランバ
ート)の青色発光が観察された。

例 6

重合体結合剤がポリ(アクリロニトリル-コー

スチレン)であることを除いて、例3と同じ構成
のセルを調製した。30ボルトおよび 10 mA/cm^2 の
DC電源で励起すると、 $8.6 \times 10^{-4} \text{ cd/cm}^2$ (2.5フ
ィートランパート)の輝度を有する青色発光が
観察された。

例 7

発光層がテトラフェニルエチレン/ポリスチレ
ン(重量比1:4)であることを除いて、例3と
同じ構成のセルを調製した。26ボルトおよび 180
 mA/cm^2 のDC電源で励起すると、 $6.2 \times$
 10^{-3} cd/cm^2 (18フィートランパート)の輝度を
有する青-緑色発光が観察された。

例 8

フタロシアニン層が無金属フタロシアニン(\sim
 1208 \AA)であり、そして発光層が7-ジエチルア
ミノ-4-メチルクマリン/ポリスチレン結合剤
(重量比1:6, $\sim 1000 \text{ \AA}$)であることを除いて、
例3と同じ構成のセルを調製した。40ボルト、10
%衝撃係数および約 10 mA/cm^2 のピーク電流密度
のパルス電圧で励起すると、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ cd/cm}^2$
(3フィートランパート)の輝度を有する紫-
青色発光が観察された。

図面の簡単な説明

図面は、電源に連結された本発明のセルの部分
概略図である。

10……エレクトロルミネセンスセル、12…
…陽極、14……ガラス、16……半透明皮膜、
18……ポリフイリン系化合物層、20……発光
体層、22……陰極、24……リード線及び26
……電源。

